

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-116604

(43)Date of publication of application : 01.05.1990

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

(21)Application number : 63-269385

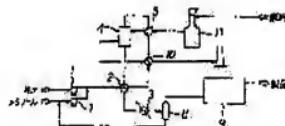
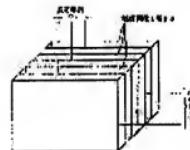
(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 27.10.1988

(72)Inventor : YANAGI MASAAKI  
IMAI TETSUYA**(54) METHOD FOR REFORMING METHANOL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To perform a methanol reforming reaction in a small-sized reactor having high performance without causing a pressure drop by feeding mixed vapor of methanol and water to the catalyzed sides of plates and a heating medium to the other sides.

**CONSTITUTION:** One side of each of plates in a plate heat exchanger type reactor 4 is catalyzed. Methanol and water are fed to an evaporator 10 by pumps 1 through a preheater 2, evaporated, heated to a reaction temp. with a superheater 5 and fed to the catalyzed sides of the plates in the reactor 4. A heating medium generated from a combustion gas generator 11 is fed to the other sides of the plates, the methanol and water are brought into a reaction under heating and the resulting product gas is drawn out through a cooler 3, a vapor-liqu. separator 8 and a purifier 9.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-116604

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 01 B 3/38識別記号  
厅内整理番号  
8518-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

## ⑮ 発明の名称 メタノール改質方法

⑯ 特願 昭63-269385

⑰ 出願 昭63(1988)10月27日

⑱ 発明者 柳 正明 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲ 発明者 今井 哲也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳ 出願人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代理人 弁理士 内田 明 外3名

## 明細書

## 1. 発明の名称

メタノール改質方法

## 2. 特許請求の範囲

メタノールを水素含有ガスに改質する方法において、プレート式熱交換器型反応器のプレートの片面を触媒化し、該触媒化したプレート面側にメタノールと水の混合蒸気を通し、プレートの他方面側に加熱媒体を通すことを特徴とするメタノールの改質方法。

## 3. 明細の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はメタノールを改質し水素含有ガスを製造する方法に関する。

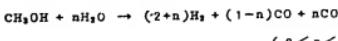
## 〔従来の技術〕

従来のメタノールを改質し水素含有ガスを製造する方法の一様様を第4図によつて説明する。この様様を実施する装置は、メタノール、純水を供給する原料ポンプ1、原料を気化させて反応温度まで昇温する原料予熱器2及び過熱器

5、触媒を充填した反応管を有する反応器4、未反応原料等を蒸餾する冷却器3及び減圧部を気液分離する気液分離器8、反応に必要な熱を供給する熱媒加熱器7と熱媒循環ポンプ6、製品としてガスを精製する精製器9より構成される。

原料ポンプ1で加圧供給された原料は原料予熱器2および過熱器5で所定の温度まで昇温され、触媒を充填した反応器4でメタノールと水の混合蒸気は水素含有ガスに改質される。

ここで云う水素含有ガスとは水素を50 mol% (乾ベース)以上含有するガスのことを指し、水素以外のガスの生成成分は、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)、一酸化炭素(CO)であり、次の三つの反応の比率によりそのガス濃度は決定される。



これらの反応は吸熱反応であるため、熱媒加

熱器 7 で加熱された熱媒で熱を補給している。冷却器 3 で膜縮した未反応原料は気液分離器 8 で回収し、原料ラインへ戻され循環使用される。又生成ガスは精製器 9 で精製され製品ガスとして回収される。

前記の通り反応は吸熱反応であり、反応器 4 はシエル・アンド・チューブの熱交換器型式となつており、チューブ側に触媒を充填し、この触媒層に供給された原料は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この反応熱はシエル側の熱媒から供給される。触媒上での上記反応は、比較的速いため、反応管内での水素生成速度は伝熱律速となつており、伝熱をよくするため反応管は 2.0 φm ~ 4.0 φm 、一般的には 3.0 φm と細い。従つて反応管数が非常に多くなり触媒充填操作葉に大きな労力を必要とする。なお多管式のため構造上シエル側容積が大きくなり設備が大型となる。一方熱媒側伝熱係数向上のために仕切板を設ける等複雑な構造を必要とする。

は種々な方法がある。例えば、触媒成分をイオシン化しプレートにメツキする方法、触媒成分をプレートに溶射又は蒸着する方法、触媒成分をバインダーと共に混合しプレートに塗布する方法、触媒成分を粉末冶金法で、プレート上に担持する方法その他の多くの方法がある。

これらの方法で触媒化した伝熱プレートは、伝熱面そのものが反応熱を伴う触媒面であり熱移動が大きく、小型で、かつ高性能な反応器である。

以下本発明の一取扱を前面にそつて詳細説明する。

第 1 図は直交流型プレート式熱交換器型反応器の要部を示したもので、反応部（触媒化した面でプロセスガス流路）と加熱部（熱媒体流路）は 1 層ごとのサンドイッチ型となつてある。反応部と加熱部の伝熱プレート自身が触媒化機能を有しているため、反応部に粉粒体の触媒を充填する必要がなく、伝熱プレート内の隙間は構造上最小にすることができるため、小型で高性

又反応熱補充のため熱媒ユニットが必要であり、これらが製品ガスのコストアップとなつてゐる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記した従来法の欠点を解消し、コンパクトでしかも安価にメタノールを改質する方法を提供しようとするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明はメタノールを水素含有ガスに改質する方法において、プレート式熱交換器型反応器のプレートの片面を触媒化し、該触媒化したプレート片面側にメタノールと水の混合蒸気を通し、プレートの他方面側に加熱媒体を通すことを特徴とするメタノールの改質方法である。

本発明に云うプレートの片面が触媒機能を有するプレート式熱交換器型反応器とは、多回流路型、其交流型、向流型があるが、これらのプレートの片面に触媒成分をメツキ、溶射、蒸着、歯布その他の方法で処理し、プレートそのものを触媒化したものである。この触媒化の方法に

能な反応器である。

第 2 図は触媒機能を有するプレート式熱交換器型反応器を用い、熱源として燃焼排ガスを用いたプロセスフローである。第 2 図のプロセスフローの構成機器はメタノール、純水を供給する原料ポンプ 1 、燃料を製品ガスで予熱する原料予熱器 2 及び原料を蒸発する蒸発器 10 、燃料を反応温度まで加熱する過熱器 5 、プレートに触媒機能をもたせたプレート式熱交換器型反応器 4 、製品ガスを冷却する冷却器 3 、製品ガス中の未燃成分を分離する気液分離器 8 、凝縮成分を分離した製品ガスを精製する精製器 9 及び反応に必要な熱を供給する燃焼ガス発生器 11 より構成されている。

第 3 図は、原料蒸発器 10 、原料予熱器 5 、反応器 4 をそれぞれ燃焼排ガスの温度レベルに応じて順次配列したプレート式熱交換器型反応器を用いたプロセスフローを示したものであり、より小型でかつ高性能なメタノール改質方法である。

## 〔実施例1〕

第3図に示したプレート式熱交換型反応器にメタノールを3.2 kg/h、純水を2.7 kg/h供給し、800°Cの燃焼排ガスを1.0 Nm<sup>3</sup>/h供給し、メタノール改質反応を実施した。

プレート式熱交換型反応器の高温側(燃焼排ガス入口側)のプレートには、原料蒸気の通る面にアルミナを浴射したものを所定の濃度の塩化白金酸水溶液に含浸し乾燥、焼成後、水素還元して白金を担持させたプレートを、また低温側(燃焼排ガス出口側)のプレートには、原料蒸気の通る面に触媒キ法により附、亜鉛をメソキアしたプレートを配備したプレート式熱交換型反応器を用いてメタノールの改質反応を行つたところ、表1に示す結果が得られた。

表 1

反応条件	メタノール供給量(kg/h)	3.2
	純水供給量(kg/h)	2.7
	反応温度(°C)	高温側 800 低温側 200
	反応圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0
生成ガス組成	H <sub>2</sub> (mol%)	60.0
	CO <sub>2</sub> (%)	19.2
	CO(%)	0.7
	CH <sub>3</sub> OH(%)	0.2
	H <sub>2</sub> O(%)	20.9
	メタノール転化率(%)	99

## 〔実施例2〕

実施例1における純水の供給を0.2 kg/hとした以外は実施例1と同じようにして実施したところ、表2に示す結果が得られた。

表 2

反応条件	メタノール供給量(kg/h)	3.2
	反応温度(°C)	高温側 500 低温側 200
	反応圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0
生成ガス組成	H <sub>2</sub> (mol%)	65
	CO(%)	30
	CO <sub>2</sub> (%)	2.0
	CH <sub>3</sub> OH(%)	1.5
	H <sub>2</sub> O(%)	1.5
	メタノール転化率(%)	95

## 〔発明の効果〕

従来の管型反応器に代えて触媒機能を有したプレートを用いたプレート式熱交換型反応器を使用することにより小型で高性能なメタノールの改質反応を行うことができ、かつ粉粒体触媒の充填層を形成しないため、圧力損失がなく、なお熱源として燃焼排ガスを効率よく利用できることからコストの低減化が可能になりその工

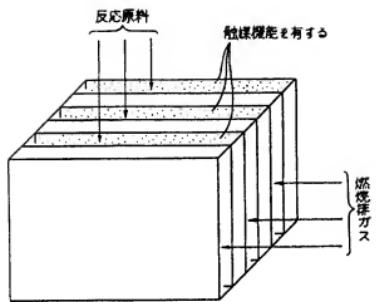
業的価値は極めて高い。

## 4 図面の簡単な説明

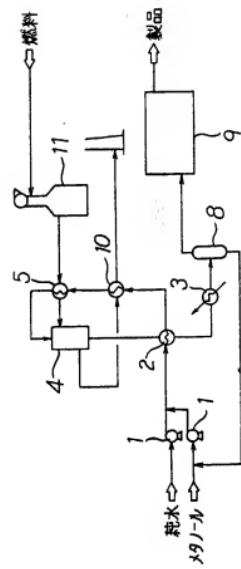
第1図は本発明に使用する触媒機能を有したプレート式熱交換器反応装置の一例の概略図、第2図及び第3図は本発明方法の概要を示すプロセスフロー図、第4図は従来の管型反応器を使用したメタノール改質法のプロセスフロー図である。

代理人	内田 明
代理人	萩原 光一
代理人	安西 駿夫
代理人	平石 利子

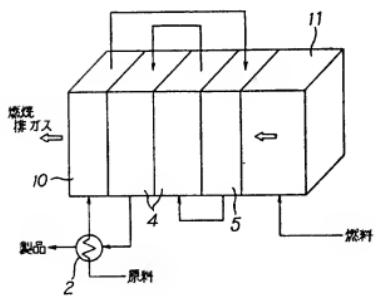
第1図



第2図



第3図



第4図

